

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-127174

(43)Date of publication of application : 21.05.1996

(51)Int.Cl.

B41M 5/26

G11B 7/24

(21)Application number : 06-265936

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 31.10.1994

(72)Inventor : KISHII NORIYUKI

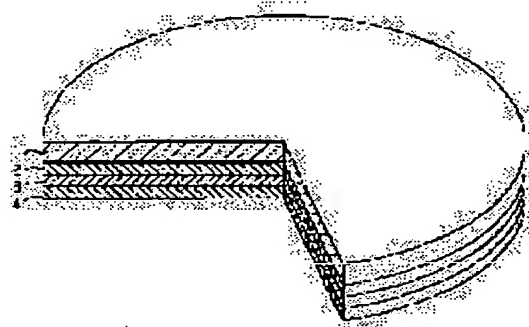
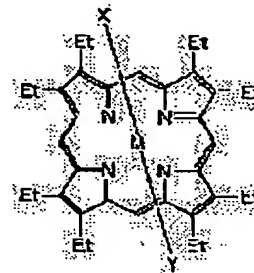
IWAMURA TAKASHI

## (54) OPTICAL RECORDING MEDIUM

## (57)Abstract:

PURPOSE: To record a signal having high modulation factor when blue laser beam is used as a recording light and a reproduced light by forming a recording layer by porphyrin compound as a main body.

CONSTITUTION: An optical recording medium comprises a recording layer 2 containing organic dye as a main body on a board 1, a reflecting layer 3 sequentially formed, and further a protective layer 4 formed thereon. The layer 2 is formed to contain porphyrin compound represented by a formula as a main body, wherein M is any of Pb, BiO, ReO, XY is O<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub>, Cl, Br, I, ClO<sub>4</sub>, and BF<sub>4</sub>. When the layer 2 is converged with a laser beam, the organic dye of the part optically absorbs to write a pit. The pit is detected by the difference of the reflectivities of the part formed with the pit and the part not formed with the pit.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

11.01.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-127174

(43) 公開日 平成8年(1996)5月21日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/26				
G 1 1 B 7/24	5 1 6	7215-5D 7416-2H	B 4 1 M 5/ 26	Y

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平6-265936

(22) 出願日 平成6年(1994)10月31日

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 岸井 典之

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(72) 発明者 岩村 貴

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

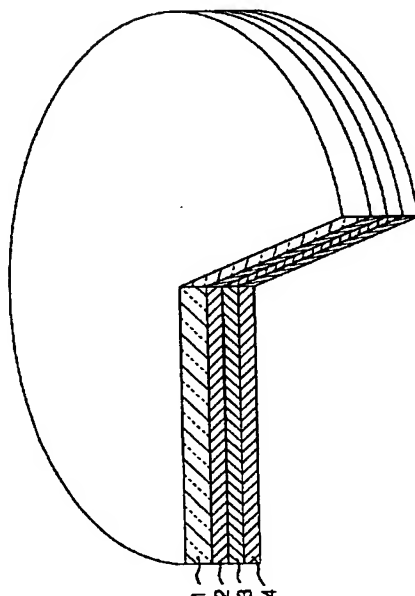
(74) 代理人 弁理士 小池 晃 (外2名)

(54) 【発明の名称】 光記録媒体

(57) 【要約】

【構成】 透明基板1上に、光学的に情報の記録及び再生が可能な記録層2が形成されてなる光記録媒体において、上記記録層2を所定の中心金属及び軸配位子を有するオクタエチルポルフィンを主体として構成する。

【効果】 記録光及び再生光として青色レーザ光を用いた場合に、変調度の高い信号記録が行えるとともに、高い読み出し耐久性が得られるようになる。したがって、本発明は、光記録媒体の青色レーザ光を用いた高密度記録の実現に大きく貢献するものであると言える。

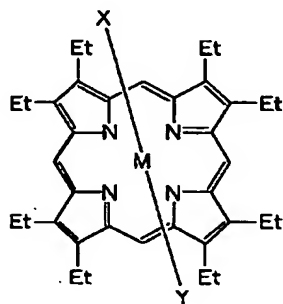


光記録媒体の例

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明基板上に、光学的に情報の記録及び再生が可能な記録層が形成されてなり、上記記録層は化1で示されるポルフィリン化合物を主体として構成されていることを特徴とする光記録媒体。

## 【化1】



(但し、MはPb、BiO、ReOのいずれかを表わし、  
XYはO<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub>、Cl、Br、I、ClO<sub>4</sub>、BF<sub>4</sub>の  
いずれかを表わす)

【請求項2】 記録光及び再生光の波長がともに400～500nmであることを特徴とする請求項1記載の光記録媒体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は光学的に情報の記録、再生が行われる光記録媒体に関するものであり、特に有機色素を記録材料とする光記録媒体の改良に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 レーザー光の照射により情報の記録再生を行なう光記録媒体は、磁気記録媒体等と比較してトラック幅を狭くすることができ、高密度記録が可能であることから、大量情報保存用の記録媒体として注目され、記録情報量の向上を図るべく盛んに研究が行われている。

【0003】 一般に、このような光記録媒体に対して記録、再生を行うレーザー光としては、赤～赤外領域のものが用いられ、これに対応した記録媒体が広く普及している。例えば、追記型の光記録媒体（いわゆるCDWO: CD write once）のようなユーザーによる書き込みが可能であるディスク状光記録媒体もその一例である。

【0004】 このCDWOは、基板上に例えば有機色素等よりなる記録層が形成された構成とされる。このようなCDWOでは、記録層にレーザー光が集光されるとその部分の有機色素が光吸収し、それによってピットが形成される。そして、このピットは、レーザー光を照射したときの、当該ピットが形成された部分と形成されていない

部分との反射率の差によって検出される。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、このようなCDWOの記録層に形成されるピットの大きさは、集光されたレーザー光のスポット径で略決まる。一方、レーザー光のスポット径には、それ以上に小さくできない最少スポット径があり、この最少スポット径はレーザー光の波長が短い場合程小さいものになる。したがって、赤～赤外線領域の波長の長いレーザー光ではレーザースポットの小径化に制限があり、一定面積に記録される情報量を増加させるためには、いわゆる超解像の様な工夫が必要となる。

【0006】 このため、CDWOでは、記録情報量の増大を目的として、レーザー光を例えば青色光領域（波長400～500nm）にまで短波長化することが検討されている。

【0007】 しかしながら、波長の短いレーザー光は、すなわち高エネルギーであることから、記録層に用いる色素材料の特性劣化が問題になる。これまで記録層に用いられている色素材料では、光安定性が低く、このような青色光領域のレーザー光で繰り返し読み出しを行うと、光学的特性が劣化するといった不都合が生じてしまう。

【0008】 そこで、本発明はこのような従来の実情に鑑みて提案されたものであり、記録光及び再生光として青色レーザー光を用いた場合に、変調度の高い信号記録が行えとともに、高い読み出し耐久性が得られる光記録媒体を提供することを目的とする。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】 上述の目的を達成するために、本発明の光記録媒体は、透明基板上に、光学的に情報の記録及び再生が可能な記録層が形成されてなり、上記記録層は化2で示されるポルフィリン化合物を主体として構成されていることを特徴とするものである。

## 【0010】

## 【化2】

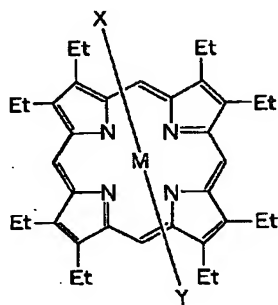
10


20

30

40

50



(但し、MはPb、BiO、ReOのいずれかを表わし、  
XYはO-, NO<sub>2</sub>, Cl, Br, I, ClO<sub>4</sub>, BF<sub>4</sub>の  
いずれかを表わす)

【0011】また、記録光及び再生光の波長がともに400～500nmであることを特徴とするものである。

【0012】本発明における光記録媒体は、例えば図1に示したような構造を有するものである。すなわち、基板1上に有機色素を主体とする記録層2と、反射層3を順次成膜し、さらにその上に保護層4を形成してなるものである。

【0013】この光記録媒体は、例えばCDWOとして信号の記録再生がなされる。すなわち、記録層にレーザ光が集光されるとその部分の有機色素が光吸収し、ピットが書き込まれる。そして、このピットは、レーザ光を照射したときの、当該ピットが形成された部分と形成されていない部分との反射率の差によって検出される。

【0014】本発明では、このような光記録媒体において、記録レーザ光、再生レーザ光として400～500nmの青色光領域のものをを用いた場合に、高い読み出し耐久性が得られるものとするために、記録層の有機色素として上記化2で表されるオクタエチルポルフィンを使用することとする。

【0015】まず、ポルフィリン化合物が、400～500nmの青色光領域に強く鋭い吸収（ソーレー帯）を有することは文献（Inorganica Chimica Acta, 182 (1991), p. 83-86）などにも記載されている。このポルフィリン化合物のソーレー帯吸収は、青色光記録に非常に有用である。

【0016】そして、本発明者等が検討を行ったところ、ポルフィリン化合物のうちでは、特に化2で表されるオクタエチルポルフィンが高い光安定性を有し、青色レーザ光を繰り返し照射した場合でもその本来の光学的特性が維持されることが判明した。一例として、MがReO、XがOPh（但し、Phはフェニル基である）であってYを有さないオクタエチルポルフィンの吸収スペクトルを図2に示す。

【0017】したがって、オクタエチルポルフィンを主体とする記録層では、このようなオクタエチルポルフィンの特性から、記録光及び再生光として青色レーザ光を用いた場合に、変調度の高い信号記録が行えるとともに、高い読み出し耐久性が得られる。また、レーザスポット内にアパーチャ（開口部）を形成することで、実質的な読み出しスポット径を小径化する超解像技術を用いることも可能であり、これによってより一層の記録密度の向上が図れる。

10 【0018】なお、ポルフィリン化合物を主体とする記録層は、具体的にはこのポルフィリン化合物に例えば高分子材料を混合して構成される。

【0019】高分子材料としては、PMMA（ポリメタクリレート）、ポリビニルカルバゾール、ポリスチレン等が挙げられる。

【0020】一方、記録層以外の各要素、すなわち透明基板、反射層としては通常、この種の光記録媒体で用いられているものが使用可能である。

20 【0021】例えば、透明基板としては、ガラス、ポリカーボネート（PC）、ポリエチレンテレフタレート（PET）等が挙げられる。

【0022】反射層には、アルミニウム蒸着膜、金の蒸着膜等の高反射率金属薄膜が用いられる。

【0023】また、この光記録媒体には、走行特性、耐候性、耐薬品性、耐摩耗性の向上のために、潤滑剤層および保護層を付加的に設けるようにしても良い。

【0024】

30 【作用】透明基板上に、色素材料を含有する記録層が形成されてなり、この記録層の光吸収によってピットが書き込まれる光記録媒体において、記録層の色素材料として所定の中心金属及び軸配位子を有するオクタエチルポルフィンを用いると、記録光及び再生光として青色レーザ光を用いた場合に、変調度の高い信号記録が行えるとともに、繰り返し読み出しを行った場合でも本来の光学的特性が維持される、読み出し耐久性に優れたものとなる。

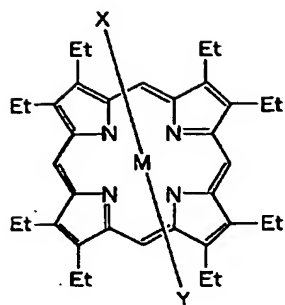
【0025】

40 【実施例】以下、本発明を好適な実施例をもとに説明する。なお、本発明はこの実施例に限定されるものではない。

【0026】本実施例で用いた色素材料の一般式を化3に示す。

【0027】

【化3】



(但し、MはPb、BiO、ReOのいずれかを表わし、  
XYはO- $\bigcirc$ 、NO<sub>2</sub>、Cl、Br、I、ClO<sub>4</sub>、BF<sub>4</sub>の  
いずれかを表わす)

【0028】以下の実施例1～実施例4では、この化3で表されるオクタエチルポルフィンを用いて記録層を形成した。

#### 【0029】実施例1

本実施例は、色素材料として中心金属MがPbであるオクタエチルポルフィン[Pb(OEP)]を用いた例である。

【0030】Pb(OEP)及びPMMA(ポリメチルメタクリレート)を、0.2gづつクロロホルム5mlに溶解し、その不溶成分をPTFEフィルターを用いて除去し、色素溶液を調製した。

【0031】そして、この色素溶液を、1000rpm、30秒間の条件でガラス基板上にスピンコートした。

【0032】このスピンコート膜の一部をカッターナイフで削り取り、その部分に生じた段差5ヶ所について、触針式膜厚計(東京インスツルメンツ社製、商品名α-STEP)を用いて段差量(膜厚)を測定した。その結果、このスピンコート膜の膜厚は152.8±5.4nmであった。

【0033】次に、このスピンコート膜を、室温下、真空乾燥器によって20時間真空乾燥させて色素材料を含む記録層を形成し、光記録媒体を作成した。

#### 【0034】実施例2

本実施例は、色素材料として中心金属MがBiO、軸配位子X、YがNO<sub>2</sub>であるオクタエチルポルフィン[BiO(OEP)NO<sub>2</sub>]を用いた例である。

【0035】BiO(OEP)NO<sub>2</sub>とPMMAを2:1なる重量比でクロロホルムに溶解して色素溶液を調製したこと以外は実施例1と同様にして光記録媒体を作製した。

#### 【0036】実施例3

本実施例は、色素材料として中心金属MがReO、軸配

位子X、YがOPh(但し、Phはフェニル基である)であるオクタエチルポルフィン[ReO(OEP)OPh]を用いた例である。

【0037】ReO(OEP)OPhとPMMAを1:1なる重量比でクロロホルムに溶解して色素溶液を調製したこと以外は実施例1と同様にして光記録媒体を作製した。

#### 【0038】実施例4

本実施例は、色素材料として中心金属MがReO、軸配位子X、YがOPhであるオクタエチルポルフィン[ReO(OEP)OPh]を用いた例である。

【0039】ReO(OEP)OPhとPMMAを2:1なる重量比でクロロホルムに溶解して色素溶液を調製したこと以外は実施例1と同様にして光記録媒体を作製した。

【0040】以上のようにして記録層が形成された光記録媒体について、ピットの書き込みを行った。

【0041】なお、ピット書き込みは、図3に示すように、アルゴンイオンレーザ5と凸レンズ6、7、音響光学変調器(AOM)8、絞り9、凸レンズ10からなる書き込み装置を用い、光記録媒体11へのレーザ照射は基板側から行った。アルゴンイオンレーザ5は、LEXEL社製、商品名model 95-4(CW、488nm、1.3μmφ)であり、AOM8は、Crystal Technology社製、商品名model 3200-120である。

【0042】この書き込み装置では、アルゴンイオンレーザ5から出射したレーザ光が、凸レンズ6、7により70μmφに絞られ、AOM8によって50naecに変調される。そして、さらに絞り9、凸レンズ10を通して光記録媒体11に照射される。本実施例では、レーザパワーを10mW、媒体に集光されるスポット径を0.6μmφに調節した。

【0043】そして、このようにしてピットが書き込まれた光記録媒体の信号変調度を、顕微分光光度計(日立計測器社製、商品名model U-6500)の反射スペクトルモードを用い、波長488nmで測定した。測定スポット径は1μmφである。ピット書き込み前の反射率、ピット書き込み後の反射率及び変調度を表1に示す。

【0044】また、各光記録媒体について、ピットを書き込んだものとは別のものを用意し読み出し耐久性を評価した。評価は、基板側からレーザパワー0.5mW、周期1μsのパルスレーザ光を繰り返し照射し、反射率の変化を観測することで行った。その評価結果を上記変調度の測定結果と併せて表1に示す。なお、表1中、○は、レーザ光を10万回照射したときに反射率が初期反射率とほとんど変わらない場合である。また、代表として実施例1の光ディスクの、レーザ光照射回数と反射率の関係を図4に示す。

【0045】

\* \* 【表1】

	反射率 (%R)		変調度	読み出し 耐久性
	書き込み前	書き込み後		
実施例 1	21.0	8.0	0.62	○
実施例 2	22.0	8.1	0.63	○
実施例 3	20.1	7.6	0.62	○
実施例 4	22.1	7.8	0.64	○

【0046】表1で示すように、実施例1～実施例4で作製された光記録媒体は、いずれもピットの書き込みによって反射率が顕著に変化し、0.6以上の高い信号変調度が得られる。

【0047】このことから、所定の構造のオクタエチルポリフィンを含有する記録層は、青色レーザ光による信号記録が可能であることがわかる。

【0048】また、図4からも明らかなように、これら光記録媒体は、レーザ光を10万回以上繰り返し照射しても初期の反射率が維持されている。

【0049】このことから、所定の構造のオクタエチルポリフィンを含有する記録層は、青色レーザ光による信号記録が可能であるとともに読み出し耐久性が高く、青色レーザ光を用いる記録再生システムの媒体として好適であることがわかった。

【0050】なお、比較として上記オクタエチルポリフィン以外のポリフィン化合物あるいはシアニン色素を記録層に用いた光記録媒体について、同様にレーザ光を繰り返し照射したところ、反射率がレーザ光の照射回数に依存して指数関数的に減少し、十分な読み出し耐久性が得られなかった。

【0051】

【発明の効果】以上の説明からも明らかなように、本発明の光記録媒体は、透明基板上に、光学的に情報の記録及び再生が可能な記録層が形成されてなり、上記記録層が所定の中心金属及び軸配位子を有するオクタエチルポリフィンを含有しているので、記録光及び再生光として青色レーザ光を用いた場合に、変調度の高い信号記録が行えらるとともに、高い読み出し耐久性が得られる。

【0052】したがって、本発明は、光記録媒体の、青色レーザ光を用いた高密度記録の実現に大きく貢献するものであると言える。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を適用した光記録媒体を一部破断して示す斜視図である。

【図2】本発明で記録層に用いるオクタエチルポリフィンの吸収スペクトルを示す特性図である。

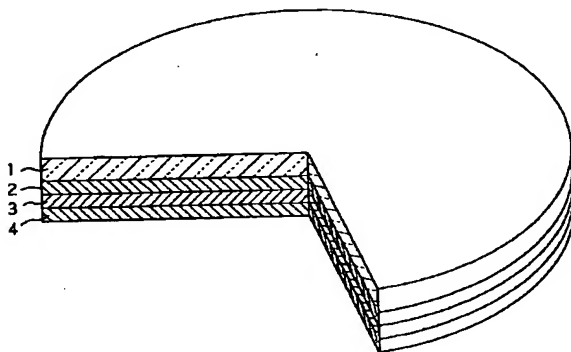
【図3】光記録媒体にピットを書き込むための書き込み装置の構成を示す模式図である。

【図4】本発明を適用した光記録媒体のレーザ光照射回数と反射率の関係を示す特性図である。

【符号の説明】

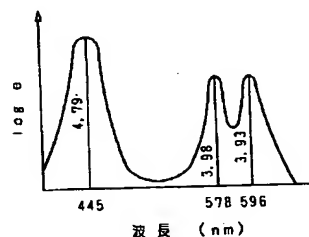
- 30 1 基板
- 2 記録層

【図1】

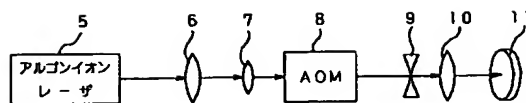


光記録媒体の例

【図2】



【図3】



【図4】

